

Helical Coordination Polymers Configured by Non-covalent Interactions: A Review

Mahnaz Najafi, Alireza Abbasi*

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 14155-6455,
Tehran, Iran

Received: 24 July 2016, Accepted: 16 October 2016

Abstract

Coordination polymers (CPs), also known as metal-organic frameworks (MOFs), can be synthesized using organic bridging ligands and metal ions (or metal clusters). Structures with various architectures including one-, two- or three-dimensional polymeric networks can be formed depending on the bridging ligands, their donor atoms and coordination geometry of metal ions. In the structure of these inorganic-organic hybrid materials, there are different interactions such as coordination bonds, hydrogen bonds, $\pi\cdots\pi$ and $\text{CH}\cdots\pi$ interactions. These compounds are of industrial interests owing to their potential applications in the field of gas adsorption and storage, magnetism, drug delivery, heterogeneous catalysis and chemical sensors. Many published reports have made contributions to the preparation of porous coordination polymers with helical conformation using transition metals and chiral/achiral bridging ligands. Helical structural motifs have gained considerable importance because of their similarities in biological systems and useful applications. This paper presents an overview on selected examples of CPs with single-, double- and multi-stranded helical chains and discusses various factors that influence their constructions such as non-covalent interactions, ligand structure and counter ions. The connectivity between chirality of the building blocks and helicity of chains is also explained. Furthermore, the properties of helical CPs and some of their possible applications are explained in this article.

Key Words

porous co-ordination polymer,
metal-organic framework,
helical chain,
chirality,
non-covalent interaction

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: aabbasi@khayam.ut.ac.ir

مروری بر پلیمرهای کوئوردینانسی مارپیچی آرایش یافته با برهم کنش های غیر کووالانسی

مهناز نجفی، علیرضا عباسی*

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۵/۵/۳، پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۲۵

پلیمرهای کوئوردینانسی (CPs) که چارچوب های فلز-آلی (MOFs) نیز نامیده می شوند، با استفاده از لیگاندهای آلی پلساز و یون های فلزی (یا خوشه های فلزی) تهیه می شوند. با توجه به شکل هندسی کوئوردینانسی فلز، لیگاندهای پلساز و اتم های دهنده موجود در این لیگاندها، ساختارهای پلیمری مختلف یک بعدی، دوبعدی یا شبکه پلیمری سه بعدی ایجاد می شوند. در ساختار این دسته از مواد هیبریدی معدنی-آلی برهم کنش های مختلف شامل پیوندهای کوئوردینانسی، هیدروژنی، برهم کنش های $\pi \dots \pi$ و $CH \dots \pi$ وجود دارد. این ترکیبات به علت دارا بودن کاربردهای بالقوه در زمینه های مختلف شامل جذب و ذخیره سازی گاز، مغناطیس، دارورسانی، کاتالیزور ناهمگن و حسگرهای شیمیایی مورد توجه اند. مقالات بسیاری در باره تهیه پلیمرهای کوئوردینانسی متخلخل با ساختار مارپیچی با استفاده از فلزات واسطه و لیگاندهای پلساز کایرال یا غیرکایرال وجود دارند. کوچکترین جزء تکرار شونده در ساختار مارپیچی، به دلیل شباهت به سامانه های زیستی و کاربردهای مفید آنها بسیار حائز اهمیت است. در این مقاله، مثال هایی از پلیمرهای کوئوردینانسی با زنجیرهای مارپیچی تک، دو و چندرشته ای ارائه شده و عوامل مختلف مؤثر بر ساختار آنها شامل برهم کنش های غیر کووالانسی، ساختار لیگاند و یون های مخالف بحث می شود. همچنین به ارتباط میان خصلت کایرالی واحدهای ساختاری و زنجیرهای مارپیچی، ویژگی های پلیمرهای کوئوردینانسی مارپیچی و برخی از کاربردهای بالقوه آنها نیز اشاره می شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هفتم، شماره ۲

صفحه ۸۷-۷۴، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



مهناز نجفی



علیرضا عباسی

واژگان کلیدی

پلیمر کوئوردینانسی متخلخل،
چارچوب فلز-آلی،
زنجیر مارپیچی،
خصلت کایرالی،
برهم کنش غیر کووالانسی

مقدمه

پلیمرهای کوئوردینانسی متخلخل (CPS) که چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) نیز نامیده می‌شوند، از لیگاندهای آلی چنددندانه و فلزات (یا خوشه‌های فلزی) تشکیل شده‌اند. این دسته از مواد هیبریدی معدنی-آلی، در زمینه‌های مختلف از جمله جذب گاز، کاتالیزور و حسگرهای شیمیایی کاربرد دارند [۵-۱].

ساختارهای پلیمرهای کوئوردینانسی را می‌توان بسته به نوع کاربرد مدنظر عامل‌دار کرد، گرچه پیش‌بینی قطعی توپولوژی این ساختارها چالشی برای پژوهشگران محسوب می‌شود. با توجه به مقالات علمی گزارش شده، چند روش سنتزی عمده برای تهیه این ساختارها وجود دارد که شامل فرایند نفوذ، اشباع‌سازی، آب‌گرمایی (hydrothermal) یا حلال گرمایی (solvothermal)، سنتز با فراصوت‌دهی و ریزموج است [۶،۷].

عوامل مختلف از قبیل مراکز فلزی، لیگاندهای آلی، یون‌های مخالف و مولکول‌های حلال بر ساختار نهایی پلیمرهای کوئوردینانسی اثرگذار است. برهم‌کنش‌های ضعیف‌تر واحدهای ساختاری این ترکیبات نیز از دیگر عوامل تعیین‌کننده ساختار به شمار می‌روند. برهم‌کنش‌های کوئوردینانسی و نیروهای ضعیف‌تر مانند پیوندهای هیدروژنی، واندروالس و برهم‌کنش‌های $\pi \dots \pi$ موجب خودگردایش واحدها و تشکیل ترکیبات یک، دو یا سه‌بعدی می‌شوند. به عنوان نمونه در گروه پژوهشی مولفان، دو ساختار پایدار شبه‌چندشکل $[cis-RhCl_4(DMSO-\kappa S)_2K]_n$ ، ترکیب $[cis-RhCl_4(DMSO-\kappa S)_2K]_n$ و نیز $[trans-RhCl_4(DMSO-\kappa S)_2K \cdot 0.25H_2O]_n$ و $[trans-RhCl_4(DMSO-\kappa S)_2K \cdot 3H_2O]_n$ تهیه شده‌اند که به کمک پیوندهای غیرکووالانسی K-Cl شبکه‌های یک یا دوبعدی تشکیل داده‌اند [۸].

پلیمر کوئوردینانسی $[Co(\mu_3-tp)(\mu_2-pyz)]_n$ (بنزن=H₂tp) دی‌کربوکسیلیک اسید و pyz=پیرازین) نیز در شرایط آب‌گرمایی تهیه و ویژگی‌های گرمایی و فیزیکی آن بررسی شد. بررسی ساختاری این ترکیب نشانگر وجود نیروهای غیرکوئوردینانسی ضعیف مانند برهم‌کنش‌های $\pi \dots \pi$ و $CH \dots \pi$ است [۹].

بسته به برهم‌کنش مولکول‌های لیگاند با یون‌های فلزی، می‌توان پلیمرهای کوئوردینانسی یک‌بعدی را بر حسب کوچک‌ترین جزء تکرارشونده آن‌ها طبقه‌بندی کرد. شکل ۱ تنوع معمول‌ترین اجزای تکرارشونده یک‌بعدی را نشان می‌دهد [۱۰]. در بین توپولوژی‌های گزارش شده، ساختارهای فلز-آلی مارپیچی برای شیمی‌دانان جالب‌اند. زیرا این ساختارهای پلیمری، نقش عمده‌ای در زیست‌شناسی دارند و در جداسازی انانتیومری، شناسایی مواد کایرال، کاتالیزورهای بی‌تقارن، حسگرها و داروسازی به کار می‌روند [۱۱].

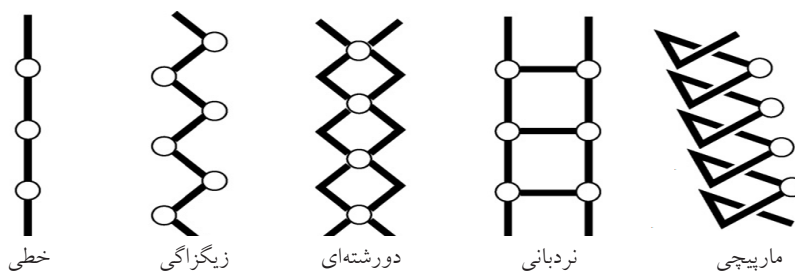
در این مقاله، به بررسی پلیمرهای کوئوردینانسی با رشته‌های مارپیچی یک، دو و چندتایی پرداخته شده و اثر عوامل مختلف مانند برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی، نوع لیگاند، یون‌های فلزی و خصلت کایرالی واحدهای تشکیل‌دهنده بر ساختار و ویژگی‌های پلیمرهای تهیه شده توضیح داده می‌شود.

پلیمرهای کوئوردینانسی مارپیچ

شرایط تجربی مانند حلال، غلظت، دما، سطح ظرف تبلور، فشار، زمان واکنش، ناخالصی‌ها و نسبت فلز به لیگاند بر ساختار، بعد و انباشتگی بلوری محصول نهایی اثرگذار است. پلیمرهای بسیاری با ساختار مارپیچی گزارش شده‌اند. این پلیمرها با استفاده از لیگاندهای چنددندانه اکسیژن‌دهنده یا نیتروژن‌دهنده یا مخلوطی از آن‌ها تهیه شده‌اند. برخی از پلیمرهای مارپیچی و ساختار لیگاندهای آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است [۱۲-۲۴]. در این بخش، پلیمرهای با مارپیچ‌های یک، دو یا چندرشته‌ای معرفی و اثر عوامل مختلف بر ساختار مارپیچی این ترکیبات بحث می‌شود.

مارپیچ‌های یک‌رشته‌ای

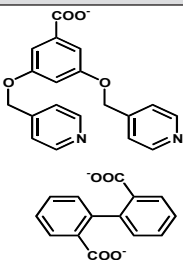
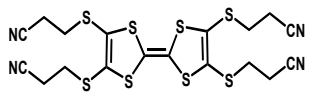
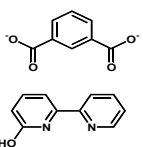
عوامل بسیاری از قبیل برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی، ساختار لیگاند و یون‌های مخالف در ایجاد ساختار مارپیچی پلیمرهای کوئوردینانسی مؤثر است. از راه‌کارهای موفقیت‌آمیز تهیه



شکل ۱- اجزای تکرارشونده یک‌بعدی پلیمرهای کوئوردینانسی [۱۰].

جدول ۱- پلیمرهای کوئوردینانسی ماریپیچی.

مرجع	ویژگی های پلیمر	لیگاند	پلیمر کوئوردینانسی
۱۲	دارای کانال های فعال نوری است که با مولکول های متانول اشغال شده اند.		$Cu(nic)_2(H_2O).CH_3OH$ nic = nicotinate
۱۳	دارای ماریپیچ فعال نوری چپ گرد است.		$Zn(BIPA)(py)_2.H_2O$ BIPA = 5-bromoisophthalic acid py = pyridine
۱۴	به شکل ماریپیچ تکرار شده ای است و رفتار ضد فرومغناطیسی نشان می دهد.		$\{[Cu(1-aspartate)(1,4-Bix)_{0.5}].H_2O\}_n$ 1,4-Bix = 1,4-bis(imidazolyl-1-ylmethyl) benzene
۱۵	ماریپیچ های یک رشته ای فعالیت ضد سرطانی نشان می دهد.		$\{Zn(H_2L)Cl_2\}_n L = N, N'-bis-(2-hydroxy-1-naphthalidehydene-(1R,2R)-cyclohexanediamine$
۱۶	دارای صفحات دوبعدی بوده که با پیوندهای هیدروژنی شبکه سه بعدی تشکیل می دهد.		$[Cu(L)(SO_4)(H_2O)]$ L = dihydroglyoxaline sulphide
۱۷	دارای صفحات دوبعدی بوده که با قابلیت اتصال به DNA را دارد.		$[(H_2en)(ntpZnCl_2)]_n$ $H_2en = ethylenediamine$ $ntp = 3,3',3''-nitrilotripropionic acid$
۱۸	ماریپیچ تکرار شده ای دارد که با آبدزایی به ماریپیچ تکرار شده ای دیگر تبدیل می شود.		$Ca[NC_5H_3(CO_2)_2](H_2O)_{1.5}$ $NC_5H_3(CO_2)_2 = 2,6-pyridine dicarboxylate$
۱۹	شامل زنجیرهای یک رشته ای جورکایرال است که خواص فلئورسان دارند.		$\{[Zn_{1.5}(ttmb)(Hbptc)].H_2O\}_n$ ttmb = 1,3,5-tri(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene 3,3',4,4'-bptda = 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride
۲۰	ماریپیچ ها مزو بوده و شدت نورتابی ترکیب به علت وجود واحدهای ماریپیچی کاهش می یابد.		$\{[Zn(bmb)_{0.5}(o-bdc)(H_2O)].0.5(bmb).H_2O\}_n$ bmb = 1,4-bis(2-methylbenzimidazol-1-ylmethyl) benzene o-H ₂ bdc = 1,2-benzenedicarboxylic acid
۲۱	ماریپیچ ها مزو بوده و ترکیب پایدار گرمایی بسیار زیادی نشان می دهد.		$[Cu_2(2-pytz)_2]_n$ 2-pytz = 3,5-di-2-pyridyl-1,2,4-triazolate

مرجع	ویژگی های پلیمر	لیگاند	پلیمر کوئوردینانسی
۲۲	دارای مارپیچ مزو بوده و نشر فلونورسان قوی نشان می دهد.		$[Cd_3(pmb)_2(bpdc)_2]2H_2O$ pmb = 3,5-bis(4-pyridyl)methylenoxy benzoate bpdc = 2,2'-biphenyldicarboxylate
۲۳	دارای مارپیچ های دو تایی کایرال است.		$[Ag_4(tces-TTF)_2(CF_3SO_3)_2]$ Tces-TTF = 2,3,6,7-tetra(cyanoethylsulfanyl)tetrathiafulvalene
۲۴	دارای ساختار زیپ مانند با مارپیچ های دو تایی است و رفتار ضد فرومغناطیسی نشان می دهد.		$\{Pb(ip)_2[Cu_2^{II}(obpy)_2][Cu_2^I(obpy)_2]\}_n(H_2O)_{2n}$ ip = isophthalate Hobpy = 6-hydroxy-2,2-bipyridine

جدول ۲- تنظیم طول مارپیچ با استفاده از یون های مخالف [۲۶].

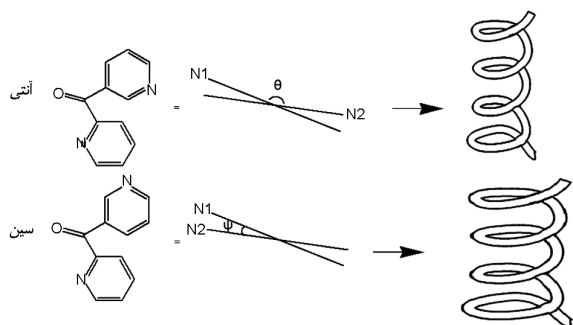
CF ₃ SO ₃	CF ₃ CO ₂	ClO ₄	BF ₄	PF ₆	NO ₃	آنیون (X)
۱۲/۴۴۴	۱۳/۶۳۶	۱۲/۵۱۳	۱۲/۴۰۷	۱۲/۱۹۳	۱۲/۱۱۶	طول مارپیچ (Å)

به تشکیل پلیمرهای مارپیچی با طول پیچ های متفاوت منجر شده است. طول مارپیچ ها را می توان با یون های فلزی و یون های مخالف تنظیم کرد. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، طول مارپیچ این ساختارها به اندازه آنیون X بستگی دارد [۲۶].

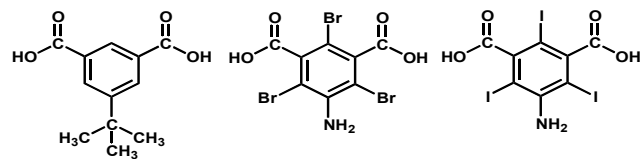
Lee پلیمرهای کوئوردینانسی را با استفاده از واکنش AgX با بیس (۴-پیریدیل) دی متیل سیلان (L) تهیه و اثر آنیون های مختلف را بر ساختار آن ها بررسی کرد. نتایج این بررسی ها در جدول ۳ نشان داده شده است. قابلیت کوئوردینانسی شدن آنیون ها، تعیین کننده نسبت مولی Ag/L در ساختار نهایی است. به عنوان مثال، با آنیون

پلیمرهای کوئوردینانسی مارپیچی، استفاده از لیگاندهای V شکل و انعطاف پذیر است. در لیگاندهای کربوکسیلاتی V شکل، زاویه دو گروه کربوکسیلات برای اتصال یون های فلزی و ایجاد ساختارهای مارپیچی مناسب است. ساختار برخی از این لیگاندها در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۵].

Chen و همکاران پلیمرهای کوئوردینانسی یک رشته ای $\{[Ag(L)X]_n\}_m$ را با استفاده از یون های مخالف مختلف (X=NO₃, PF₆, BF₄, ClO₄, CF₃CO₂, CF₃SO₃) ۲-پیریدیل ۳،۱-پیریدینیل متانول (L) تهیه کرده اند. این لیگاند به علت دارا بودن ساختار انعطاف پذیر می تواند یون های فلزی را در آرایش مارپیچی به یکدیگر متصل کند. چرخش حلقه های ۲- و ۳-پیریدیل حول پیوند کربن-کربن کربونیل ساختارهای پلساز متفاوتی را ایجاد می کند که با زوایای θ و φ مشخص می شوند. شکل ۳ دو پیکربندی متفاوت از این لیگاند را نشان می دهد که



شکل ۳- پلیمرهای مارپیچی مختلف حاصل از دو نوع پیکربندی لیگاند ۲-پیریدینیل-۳-پیریدینیل اتانول [۲۶].



شکل ۲- ساختار برخی از لیگاندهای دی کربوکسیلاتی V شکل [۲].

جدول ۳- کوچکترین اجزای تکرار شونده مختلف حاصل از واکنش AgX با بیس (۴-پیریدیل)دی اتیل سیلان [۲۷].

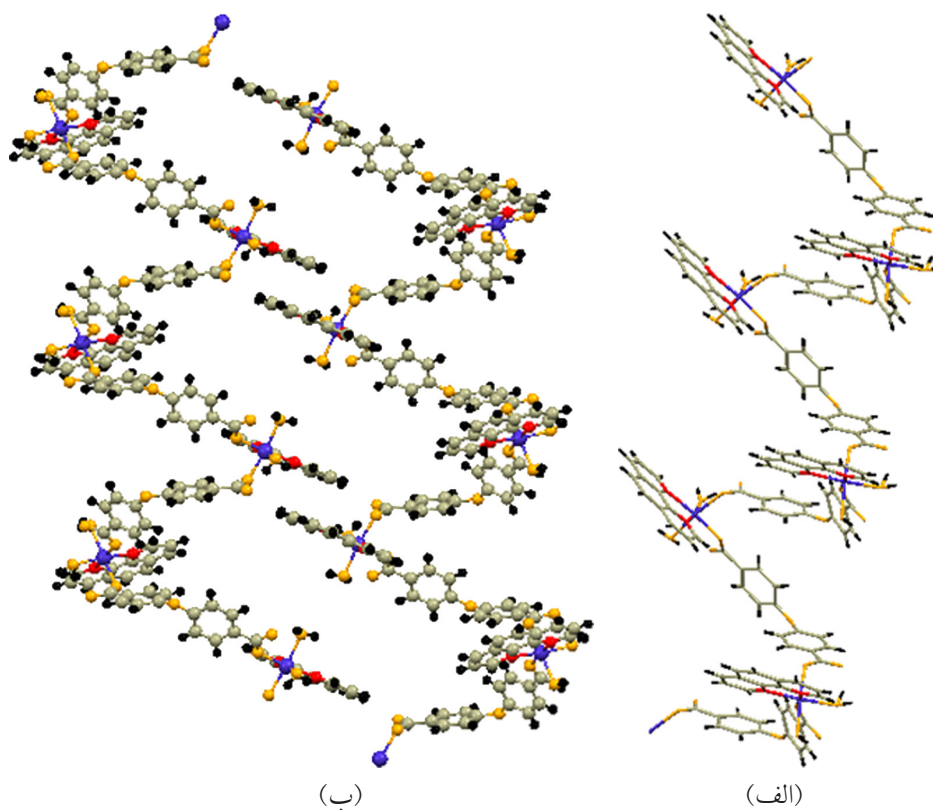
$Ag(NO_2)(L)$	$[Ag_3(L)_4](NO_3)_3$	$[Ag_2(L)_3]$ $(CF_3SO_3)_2 \cdot 2CH_3OH$	$[Ag(L)_2](PF_6) \cdot 0.5CH_3C(O)CH_3$	پلیمر کوئوردینانسی
NO_2^-	NO_3^-	CF_3SO_3	PF_6^-	X
مارپیچ دورشته‌ای	نانولوله درهم تنیده	لوله نردبانی	شبکه	جزء تکرار شونده

زنجیرها اثرگذارند که شامل شکل هندسی لیگاند پل‌ساز، محیط کوئوردینانسی فلز، اندازه لیگاند کی‌لیت آروماتیک، پیوندهای هیدروژنی و کوئوردینانسی، برهم‌کنش‌های π و الکتروستاتیکی است. پلیمر $[Co(phen)(oba)(H_2O)_2]$ (oba = ۴،۴'-بیس(بنزوات)، phen = ۱،۱۰-فنانترلین) با ساختار مارپیچی در شرایط آب‌گرمایی تهیه شده است. در این ساختار هر یون Co^{2+} به دو اتم نیتروژن از یک لیگاند کی‌لیت phen، دو اتم اکسیژن از دو لیگاند یک‌دندانه oba و دو اتم اکسیژن از مولکول آب متصل شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، لیگاند پل‌ساز oba دو یون مجاور Co^{2+} را به یکدیگر متصل کرده و زنجیر مارپیچ یک‌رشته‌ای را تشکیل داده است. دو زنجیر مجاور نیز از راه پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و اتم‌های اکسیژن

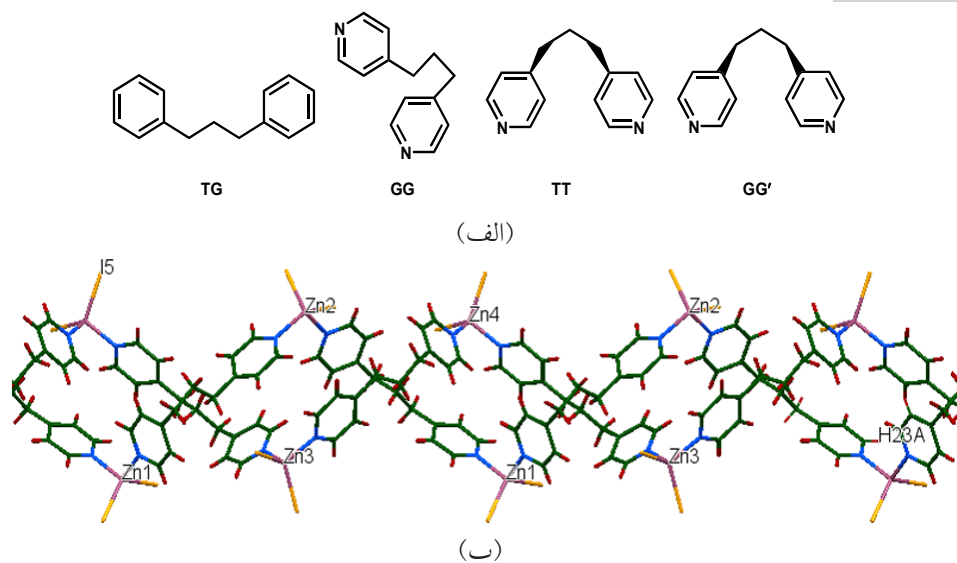
غیرکوئوردینانسی PF_6^- ، محصول افزایشی $[Ag(L)_2](PF_6)$ تشکیل شده و در مجاورت آنیون NO_2^- محصول $Ag(NO_2)(L)$ با نسبت ۱:۱ به دست آمده است. لیگاند NO_2^- در پلیمر کوئوردینانسی $Ag(NO_2)(L)$ به صورت کی‌لیت عمل می‌کند و سبب ایجاد مارپیچ دوتایی می‌شود که با برهم‌کنش‌های $Ag \dots Ag$ به یکدیگر متصل می‌شوند [۲۷].

مارپیچ‌های دورشته‌ای

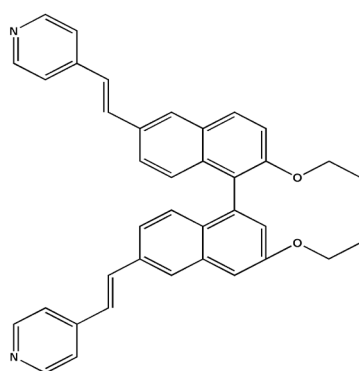
از زمان کشف مارپیچ دورشته‌ای DNA، توجه بسیاری از شیمی‌دانان به تهیه مارپیچ‌های دوتایی معطوف شده است. پیوندهای هیدروژنی در DNA به تشکیل ساختار مارپیچی دورشته‌ای منجر شده است. عوامل زیادی بر ساختار مارپیچ‌ها و برهم‌کنش بین



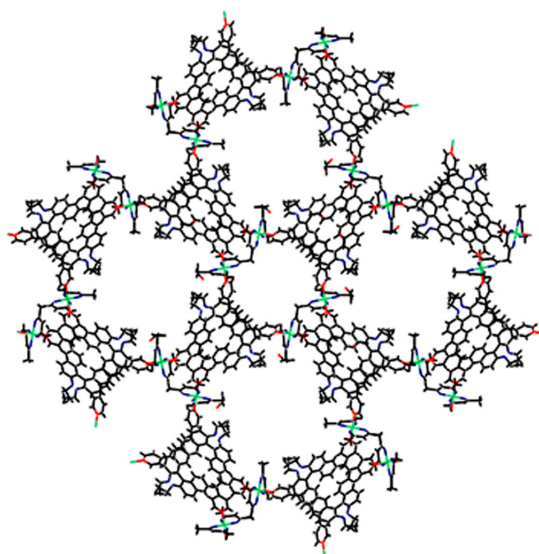
شکل ۴- (الف) زنجیر مارپیچ تک‌رشته‌ای و (ب) زنجیر دورشته‌ای پلیمر $[Co(phen)(oba)(H_2O)_2]$ [۲۸].



شکل ۵- (الف) پیکربندی‌های مختلف لیگاند ۴،۴-تری‌متیلن دی‌پیریدین (tmdp) و (ب) ساختار مارپیچی دورشته‌ای $\{Zn_2I_4(tmdp)_2\}_n \cdot [Zn_2I_4(tmdp)_2]_n$ [۲۹].



(الف)



(ب)

شکل ۶- (الف) ساختار لیگاند و (ب) مارپیچ‌های پنج‌تایی [۳۲].

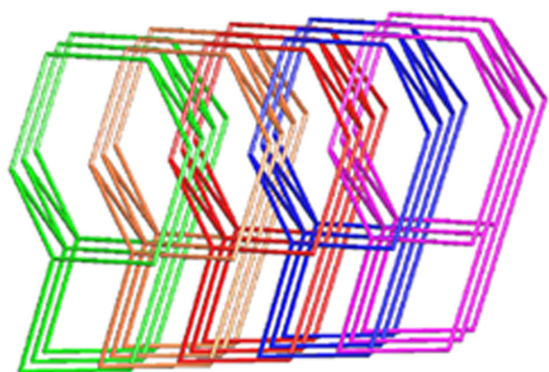
کوئوردینانس نشده در لیگاند کربوکسیلات با یکدیگر برهم کنش می‌کند تا زنجیر مارپیچی دورشته‌ای تشکیل شود [۲۸].

انعطاف‌پذیری ساختاری لیگاندها عامل مهمی در تهیه مارپیچ‌های دوتایی است. لیگاند انعطاف‌پذیر ۴،۴-تری‌متیلن دی‌پیریدین (tmdp) می‌تواند پیکربندی‌های مختلفی را مانند TG، TT، GG و GG' نشان دهد (شکل ۵). واکنش لیگاند tmdp با ZnI_2 ساختار مارپیچی دورشته‌ای $\{[Zn_2I_4(tmdp)_2]_n \cdot [Zn_2I_4(tmdp)_2]_n\}$ را ایجاد می‌کند. لیگاند tmdp در $[Zn_2I_4(tmdp)_2]_n$ دو پیکربندی TG و TT را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود، یک مارپیچ دورشته‌ای کایرال در اثر برهم‌کنش دو مارپیچ یک‌رشته‌ای با خصلت کایرالی یکسان تشکیل شده است [۲۹].

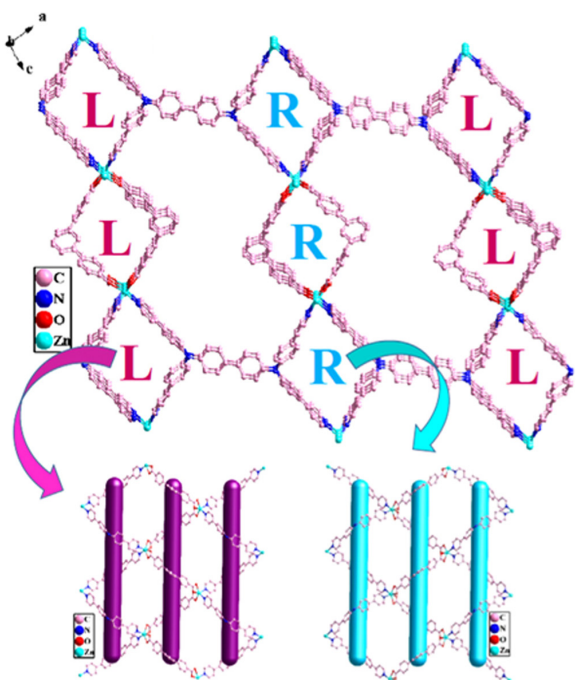
برهم‌کنش‌های زنجیرهای یک‌رشته‌ای همیشه به تشکیل مارپیچ‌های دورشته‌ای منجر نمی‌شود. به عنوان مثال، زنجیرهای مارپیچی $[M(phen)(oba)]_n \cdot 0.5nH_2O$ (Co=M یا Ni) یا $[M(mpa)(phen)]_n$ (Cd=M یا Zn)، ۱۰،۱-فنانترولین، ۴،۴-اکسی‌بیس (بنزوات)) لایه‌های موج‌دار دوبعدی را ایجاد کرده‌اند [۳۰]. همچنین، تجمع یک‌رشته‌های مارپیچی در $[M(mpa)(phen)]_n$ (Cd=M یا Zn)، $m=ampa$ -فتالات (نوارهای یک‌بعدی را ایجاد کرده است که از راه برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ شبکه سه‌بعدی را تشکیل داده‌اند [۳۱].

مارپیچ‌های چندرشته‌ای

پلیمرهای کوئوردینانسی با مارپیچ‌های چند رشته‌ای از طریق فرایندهای خودگردایش مولکولی تشکیل می‌شوند و ویژگی‌های



(الف)

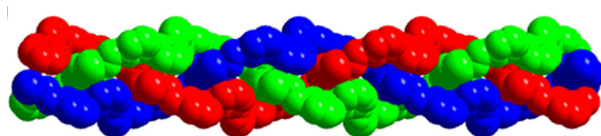


(ب)

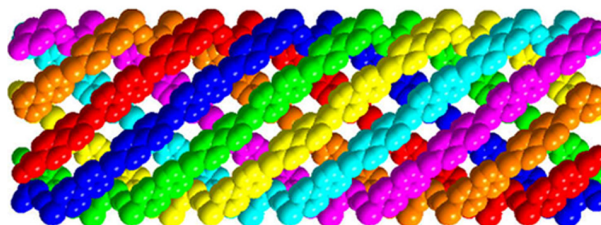
شکل ۸- (الف) پنج شبکه درهم نفوذی و (ب) میان زنجیرها در ساختار $\{[Zn(TPPBDA)_{1/2}(tpdc)].DMF\}_n$ [۳۴].

می‌کند که شبکه‌های درهم نفوذی دارند. درهم نفوذ سبب ایجاد ساختارهای مستحکم با حفره‌های کوچک می‌شود. تخلخل و مساحت سطح کم آثار منفی بر کاربردهای این ترکیبات دارد. به عنوان نمونه، پلیمر کوئوردینانسی $\{[Zn(TPPBDA)_{1/2}(tpdc)].DMF\}_n$ $N',N',N,N=TPPBDA$ - تتراکیس (۴- (۴-پیریدین) - فنیل) بی فنیل - ۴،۴- دی آمین، $H_2tpdc = 4,4$ - دی کربوکسیل - (۱،۱'،۱'،۱' - ترفنیل) شامل پنج شبکه درهم نفوذی است (شکل ۸). ساختار سه‌بعدی این پلیمر متشکل از زنجیرهای مارپیچی چپ‌گرد و راست‌گرد بوده که در شکل با L و R نشان داده شده‌اند. کل ترکیب راسمیک بوده و بدون خصلت کایرالی است [۳۴].

Bruchell و Puddephatt نشان دادند، خودگردایش نمک Ag(I)



(الف)



(ب)

شکل ۷- مارپیچ‌های: (الف) سه‌رشته‌ای و (ب) هفت‌رشته‌ای در $[Cu_2(odpa)(bpy)_2]$ $4,4=bpy$ بی‌پیریدین و $4,4=odpa$ - اکسی‌دی‌فتالات) [۳۳].

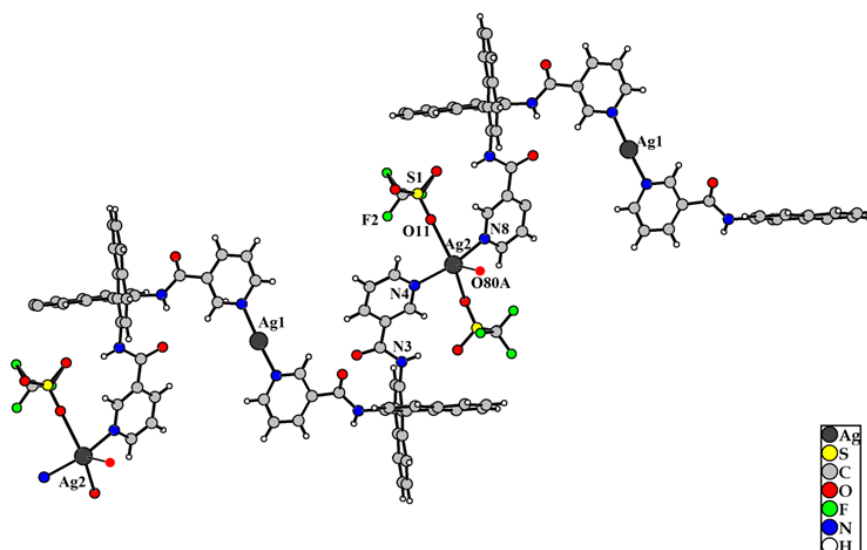
ساختاری جالبی را نشان می‌دهند. به عنوان نمونه، پنج زنجیر مارپیچی چپ‌گرد در $[Ni(acac)_2(envp)].3CH_3CN.6H_2O$ $s-2',2'$ - دی اتوکسی - $1',1'$ - بی نفتیل - $6,6'$ - بیس (۴- وینیل - پیریدین)) ساختار جالبی را ایجاد کرده است که در شکل ۶ مشاهده می‌شود. پنج استوانه توخالی تجمع یافتند تا دیواره یک نانولوله را با منافذ 2×2 nm تشکیل دهند. این منافذ با مولکول‌های آب و CH_3CN پر شده‌اند. مارپیچ‌های پنج‌تایی از راه برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین بخش‌های وینیل نفتیل پایدار شده‌اند [۳۲].

ترکیب پلیمری $[Cu_2(odpa)(bpy)_2]$ $4,4=bpy$ بی‌پیریدین، $4,4=odpa$ - اکسی‌دی‌فتالات) با ساختار چندرشته‌ای گزارش شده است. ویژگی مهم ساختاری این ترکیب وجود مارپیچ‌های سه‌تایی و هفت‌تایی در این شبکه است (شکل ۷). مارپیچ‌های سه‌تایی با bpy ، گروه‌های $4,4$ -اکسی بیس (بنزوات) و گروه $3,3$ -اکسی (بنزوات) لیگاند $odpa$ شکل گرفته‌اند، درحالی‌که مارپیچ‌های هفت‌تایی با bpy و گروه‌های $CO_2-C-C-CO_2$ لیگاند $odpa$ ایجاد شده‌اند [۳۳].

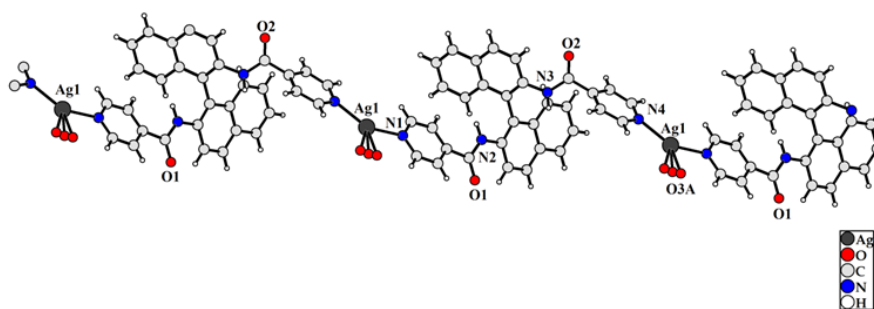
خصلت کایرالی پلیمرهای کوئوردینانسی

DNA با ساختار ذاتی مارپیچی، نمونه‌ای از پلیمر زیستی کایرال در سامانه‌های زنده است. تشکیل پلیمرهای کوئوردینانسی از لیگاندهای راسمیک (R/S) ساختارهای جورکایرال (SSS/RRR) یا ساختارهای ناجورکایرال (RSRS) را ایجاد می‌کند. در برخی از موارد میان پلیمرهای کوئوردینانسی و پلیمرهای ناجورآرایش (RRSS) ایجاد می‌شوند.

استفاده از اتصال‌دهنده‌های بلند، چارچوب‌های فلز-آلی را ایجاد



(الف)

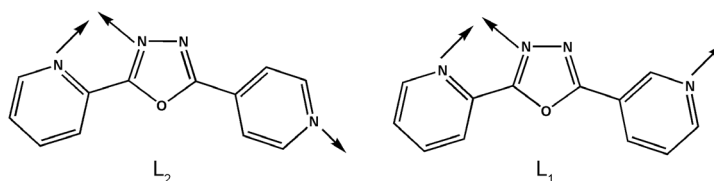


(ب)

شکل ۹- (الف) پلیمر ناجورکایرال (RSR) در $[Ag(X)(\mu-R-1)Ag(X)(\mu-S-1)]_n$ و (ب) پلیمر جورکایرال (SSS) در $[Ag(CF_3CO_2)(\mu-S-2)]_n$.

خالص $C_{20}H_{12}\{NHC(O)-3-C_5H_4N\}_2$ ۱،۱'- تشکیل شده است. خودگردایش و گزینشی عمل کردن لیگاندها، مخلوط‌های راسمیک پلیمرهای جورکایرال را ایجاد می‌کند که شامل انانتیومرهای RRR... SSS... است. پلیمر جورکایرال $[Ag(CF_3CO_2)(\mu-R-2)]_n$ یا $[Ag(CF_3CO_2)(\mu-S-2)]_n$ از واکنش $Ag(CF_3CO_2)$ با لیگاند $C_{20}H_{12}\{NHC(O)-4-C_5H_4N\}_2$ ۱،۱'- راسمیک شکل گرفته است.

با لیگاندهای راسمیک می‌تواند به ایجاد پلیمرهای جورکایرال و ناجورکایرال منجر شود. این کار از طریق گزینشی عمل کردن لیگاند انجام می‌شود. این مسئله به تجمع لیگاندهایی با خصیلت کایرالی مخالف و ایجاد ساختارهای ناجورکایرال منجر می‌شود. شکل ۹ پلیمر ناجورکایرال مارپیچی $[Ag(X)(\mu-R-1)Ag(X)(\mu-S-1)]_n$ را نشان می‌دهد که از واکنش AgX (تری فلات) با انانتیومر



شکل ۱۰- ساختار ۲- (پیریدین-۳-یل)-۴،۳،۱-اکسادی آزول-۲-یل] پیریدین (L₁) و ۲- (پیریدین-۴-یل)-۴،۳،۱-اکسادی آزول-۲-یل] پیریدین (L₂) [۳۶].

(شکل ۹ ب). هر زنجیر پلیمری جورکایرال بوده و شامل گروه‌های بی‌نفتیل با خصلت کایرالی یکسان RRR یا SSS است. مقادیر مساوی از یک رشته ...RRR... و یک ...SSS... پلیمر دورشته‌ای جورکایرال راسمیک را تشکیل داده است [۳۵].

Wang و همکاران اثر ساختار لیگاند را بر تبلور زنجیرهای کایرال مارپیچی بررسی کردند. آن‌ها پلیمر کوئوردینانسی غیرکایرال $[(CdI_2(L_1))_m]$ و کایرال $[(CdI_2(L_2))_m]$ (L=۲-۵-پیریدین-۳-یل)-۴،۳،۱-اکسادی‌آزول-۲-یل] پیریدین و L2=۲-۵-پیریدین-۴-یل)-۴،۳،۱-اکسادی‌آزول-۲-یل] پیریدین را تهیه کردند. ساختار این لیگاندها در شکل ۱۰ نشان داده شده است و هر دو شامل مواضع کی‌لیت و یک‌دندانه هستند. پلیمر $[(CdI_2(L_1))_m]$ دارای مقادیر مساوی از زنجیرهای مارپیچی راست‌گرد و چپ‌گرد است که به علت برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های ۳-پیریدیل زنجیرهای مجاور انباشته شده‌اند. در حالی که $[(CdI_2(L_1))_m]$ شامل زنجیرهای مارپیچی راست‌گرد (P) بوده و از آن‌جا که ساختار L2 متفاوت از L1 است، برهم‌کنش‌ها خیلی چشمگیر نیستند و پلیمر کوئوردینانسی جورکایرال ایجاد می‌شود [۳۶].

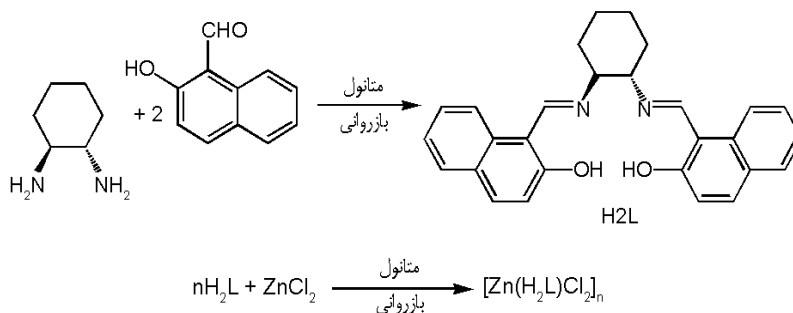
پلیمرهای کوئوردینانسی مارپیچی کایرال را نیز می‌توان از واحدهای غیرکایرال تهیه کرد. سنتز MOF‌های مارپیچی کایرال از واحدهای غیرکایرال مستلزم درک آثار لیگاند و انباشتگی بلوری ساختار است. مارپیچ‌های راست‌گرد (P) و چپ‌گرد (M) تصویر آینه‌ای یک‌دیگر نیستند.

بنابراین، هنگامی که در یک پلیمر هر دو رشته مارپیچی از یک MOF، راست‌گرد یا هر دو چپ‌گرد باشند و تمام مارپیچ‌های دوتایی موازی، یک نوع خصلت کایرالی داشته باشند، این پلیمر مرکز تقارن ندارد و حتی بدون وجود واحدهای ساختاری کایرال، فعال نوری است [۱۵]. در این باره Ezuhara و همکاران پلیمر مارپیچی $Cd(NO_3)_2$. (9-5-anthracenyl) pyridine. $H_2O.EtOH$ را با استفاده از اجزای غیرکایرال گزارش کرده‌اند. مرکز فلزی شش‌کوئوردینانسی بوده که به آب، اتانول، دو یون نیترات و دو لیگاند پیریمیدین متصل است. حلقه‌های آنتراسن و پیریمیدین تقریباً عمود هستند و پیچش حلقه‌های پیریمیدین سبب ایجاد خصلت کایرالی و آرایش مارپیچی این پلیمر شده است. پیوندهای هیدروژنی آب-نیترات و اتانول-نیترات مارپیچ را پایدار می‌کنند. خصلت کایرالی بلورهای جورکایرال گاهی اوقات P و گاهی M است. اما در مجاورت بلورهای M یا P به عنوان هسته اولیه برای رشد بلور، خصلت کایرالی مدنظر به‌دست می‌آید.

سنتز چارچوب‌های فلز-آلی کایرال با ساختار مارپیچی

چارچوب‌های فلز-آلی کایرال را می‌توان با استفاده از مواد غیرکایرال یا واحدهای ساختاری کایرال تهیه کرد. Bi و همکاران تشکیل لیگاند خالص شیف باز ترانس-N'-N-بیس(۲-هیدروکسی-۱-نفتالیدهیدین)-(1R و 2R)-سیکلو‌هگزان دی‌آمین (H_2L) و پلیمر کایرال $[Zn(H_2L)Cl_2]_n$ را گزارش کرده‌اند (شکل ۱۱).

یون Zn(II) به دو اتم کلر و دو اتم اکسیژن متصل است. زنجیر مارپیچی یک‌بعدی این پلیمر فعالیت ضدسرطانی نشان داده است [۱۵]. آرایش گونه‌های کایرال بر خصلت کایرالی کل ترکیب اثر می‌گذارد. به عنوان نمونه می‌توان چارچوب میانی فلز-آلی و یک‌بعدی



شکل ۱۱- سنتز لیگاند H_2L و پلیمر کوئوردینانسی $[Zn(H_2L)Cl_2]_n$ [۱۵].

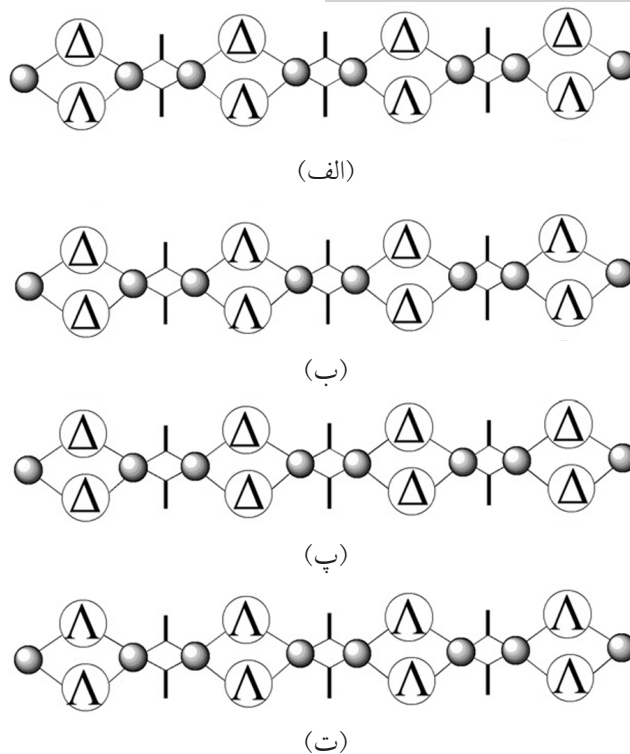
ضدمغناطیسی ضعیفی نشان می‌دهد که با فاصله $\text{Cu-Cu} = 5/376 \text{ \AA}$ مطابقت دارد. نویسندگان این مقاله رفتار مغناطیسی را با در نظر گرفتن اوربیتال‌های فلزی در میدان هرم با قاعده مربع توضیح داده‌اند. تبادل الکترونی بین مراکز Cu ضعیف است، زیرا اجزای تکرارشونده مجاور عمود هستند. بدین معنی که اوربیتال d_{z^2} یک یون Cu(II) و اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ یون مجاور در یک صفحه هستند [۱۴].

Feng و همکاران پلیمر سه‌بعدی $[\text{Zn}_3\text{Cu}_2(\text{IN})_8] = \text{IN}$ ایزونیکوتینیک اسید) را تهیه کرده‌اند که شامل زنجیرهای مارپیچی $[-\text{Zn}(\text{Cu})-\text{IN}-]_n$ است. این ترکیب نشر فلئورسان آبی بسیار قوی را در حالت جامد در 449 nm نشان می‌دهد. در حالی که لیگاند خنثی HIN نشر بسیار ضعیفی را در ناحیه UV نشان می‌دهد. بازده بهبود یافته فلئورسان این پلیمر به علت کوئوردیناسیون لیگاند IN به یون‌های فلزی و کاهش اتلاف انرژی از راه ارتعاشات گرمایی غیرتابشی است [۳۹].

با گرمادهی ترکیب مارپیچ یک‌رشته‌ای $\text{N}=\text{H}_2\text{sala}$ با $[\text{Cu}(\text{sala})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (۲-هیدروکسی بنزن-L-آلانین) چارچوب کایرال $\{\text{Cu}(\text{sala})\}_n$ تهیه شده است. از ترکیب $\{\text{Cu}(\text{sala})\}_n$ برای پوشش ستون‌های کروماتوگرافی با قدرت تفکیک زیاد استفاده شده است. این MOF کایرال به عنوان فاز ثابت عمل می‌کند و انانتیومرهای ترکیبات آلی را مثل آلکن‌ها و الکل‌ها جداسازی می‌کند [۴۰].

سطح داخلی MOF‌ها را می‌توان از نظر آب‌دوستی و اسیدینگی اصلاح کرد و بدین ترتیب هدایت پروتون را کنترل کرد. هدایت پروتون در مواد جامد، کاربردهای بالقوه‌ای در لوازم الکتروشیمیایی و پیل‌های سوختی دارد. Sahoo پلیمر کایرال $[\text{Zn}(\text{L-L}_{\text{Cl}})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_2] = \text{L}$ (۳-متیل-۲-پیریدین-۴-یل‌متیل‌آمینو)-بوتانویک اسید) را تهیه کرده که داخل آن زنجیرهای مارپیچی آب قرار گرفته است. این ترکیب به علت دارا بودن زنجیرهای یاد شده، هدایت پروتون زیادی را در دمای محیط نشان داده است. با افزایش دما از 299 به 304 K ، هدایت پروتون به تدریج افزایش و در دمای بیش از 40°C به علت آب‌زدایی جزئی کاهش می‌یابد [۴۱].

مواد متخلخل مثل MOF‌ها به علت مساحت سطح زیاد و برهم‌کنش با مولکول‌های گاز ترکیبات مناسبی برای جذب گازها هستند. از واکنش بی‌فیل-۳،۵،۵،۳-تتراکربوکسیلیک اسید (H_4bptc) و $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در مخلوط آب و N-اتیل فراماید، پلیمر کوئوردینانسی بر پایه منیزیم تهیه می‌شود که متخلخل و کایرال است. ترکیب تهیه شده دارای زنجیرهای مارپیچی ۴_۱ است



شکل ۱۲- شیوه‌های اتصال مونومرها و تشکیل زنجیر یک‌بعدی: (الف) و (ب) میانی و (پ) و (ت) کایرال [۳۷].

بنابراین خصلت کایرالی هسته اولیه، تعیین‌کننده خصلت کایرالی ساختار نهایی است. طیف‌سنجی دورنگ نمایی دورانی (CD) این ترکیب اثر شکافتگی کاتن مثبت را برای مارپیچ خالص P و منفی را برای مارپیچ خالص M نشان می‌دهد. برای این ترکیب تبلور جورکایرال بوده و بلورها خصلت کایرالی یکسانی دارند و علامت یکسانی را در CD نشان می‌دهند [۳۸].

کاربرد پلیمرهای کوئوردینانسی مارپیچی

شکل هندسی، مراکز فلزی، ساختار لیگاند و توپولوژی مارپیچی ترکیبات پلیمری بر خواص آن‌ها مؤثر است و به کاربردهای مختلفی از آن‌ها منجر می‌شود. به عنوان نمونه رفتار مغناطیسی $[\text{Cu}(\text{L-aspartate})(1,4\text{-Bix})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n = 1,4\text{-Bix}$ (۴،۱-بیس(ایمیدازول-۱-یل‌متیل)بنزن) تحت تأثیر شکل هندسی کوئوردینانسی و آرایش مارپیچی است. هندسه کوئوردینانسی حول مرکز کبالت، هرم با قاعده مربع و اپیچش یافته است. دو نوع زنجیر کایرال مشاهده شده است. اولین زنجیر شامل مراکز Cu(II) است که با L-اسپاراتات پل شده‌اند. دومین جزء تکرارشونده مارپیچی شامل مولکولی است که در آن زنجیرهای L-Cu-اسپاراتات با لیگاند Bix-۴،۱ به یکدیگر متصل شده‌اند. این ترکیب رفتار

خواص ابرمولکولی خود بسیار مورد توجه‌اند. ساختار لیگاند، یون‌های مخالف، پیوندهای کووالانسی، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های π - π بر زنجیرهای مارپیچی اثرگذارند و به ایجاد مارپیچ‌های یک، دو یا چندرشته‌ای منجر می‌شوند. آرایش زنجیرهای مارپیچی تعیین‌کننده خصلت کایرالی (جورکایرال یا ناجورکایرال) ساختار نهایی است و اثر بسزایی بر ویژگی‌های آن‌ها دارد.

قدردانی و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه تهران به واسطه حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

1. Najafi M., Abbasi A., Masteri-Farahani M., and Janczak J., Two Novel Octamolybdate Nanoclusters as Catalysts for Dye Degradation by Air Under Room Conditions, *Dalton Trans.*, **44**, 6089-6097, 2015.
2. Najafi M., Abbasi A., Masteri-Farahani M., and Rodrigues V.H.N., Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a Copper Molybdate Coordination Polymer as an Epoxidation Catalyst, *Inorg. Chim. Acta*, **433**, 21-25, 2015.
3. Najafi M., Abbasi A., Masteri-Farahani M., Shahbazi H., Motlagh M.A., and Janczak J., A One-Dimensional Polyoxomolybdate Polymer as a Catalyst for the Epoxidation of Olefins, *RSC Adv.*, **6**, 29944-29949, 2016.
4. Keskin S. and Sholl D.S., Assessment of a Metal-Organic Framework Membrane for Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations: CO₂, CH₄, N₂, H₂ Mixtures in MOF-5, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 914-922, 2009.
5. Lan A., Li K., Wu H., Olson D.H., Emge T.J., Ki W., Hong M., and Li J., A Luminescent Microporous Metal-Organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2334-2338, 2009.
6. Abednatanzi S., Abbasi A., and Masteri-Farahani M., Enhanced Catalytic Activity of Nanoporous Cu₃(BTC)₂ Metal-Organic Framework via Immobilization of Oxodiperoxo Molybdenum Complex, *New J. Chem.*, **39**, 5322-5328, 2015.
7. Robin A.Y. and Fromm K.M., Coordination Polymer Net-

که با لیگاند تتراکربوکسیلاتی به یکدیگر متصل شده‌اند و مجراهای نانولوله استوانه‌ای یک‌بعدی را تشکیل می‌دهند. این MOF ریزمنفذ، قابلیت جذب H₂ و CO₂ را در منافذ خود دارد و به طور گزینشی در جذب گاز عمل می‌کند. به منظور فعال‌سازی MOF‌های متخلخل برای جذب گاز، باید مولکول‌های حلال را از منافذ آن‌ها خارج کرد. اما در برخی موارد، حلال‌زدایی سبب تغییرات ساختاری MOF‌ها می‌شود [42، 43].

نتیجه‌گیری

پلیمرهای کوئوردینانسی متخلخل با ساختارهای مارپیچی که بر پایه واحدهای سازنده کایرال یا غیرکایرال تهیه شده‌اند، به علت ساختار و

works with O- and N-Donors: What They are, Why and How They are Made, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2127-2157, 2006.

8. Abbasi A., Geranmayeh S., Skripkinand M. and Eriksson L., Potassium Ion-Mediated Non-Covalent Bonded Coordination Polymers, *Dalton Trans.*, **41**, 850-859, 2012.
9. Abbasi A., Tarighi S., and Badiei A., A Three-Dimensional Highly Stable Cobalt(II) Metal-Organic Framework Based on Terephthalic Acid: Synthesis, Crystal Structure, Thermal and Physical Properties, *Transition Met. Chem.*, **37**, 679-685, 2012.
10. Noro S.I., Kitagawa S., Akutagawa T., and Nakamura T., Coordination Polymers Constructed from Transition Metal Ions and Organic N-Containing Heterocyclic Ligands: Crystal Structures and Microporous Properties, *Prog. Polym.Sci.*, **34**, 240-279, 2009.
11. Ho R.M., Chiang Y.W., Lin S.C., and Chen C.K., Helical Architectures from Self-Assembly of Chiral Polymers and Block Copolymers, *Prog. Polym.Sci.*, **36**, 376-453, 2011.
12. Yeh C.W., Suen M.C., Hu H.L., Chen J.D., and Wang J.C., Synthesis and Structural Characterization of Two New Chiral Coordination Polymers of Cu(nicotinate)₂(H₂O) and Co(nicotinate)₂, *Polyhedron*, **23**, 1947-1952, 2004.
13. Wang P.F., Sheng M.G., Wu X.S., and Wang X., Metal-Directed and Ligand-Distorted Assembly of Chiral/Achiral One-Dimensional Coordination Polymers: Syntheses, Structures and

- Physical Properties, *Inorg. Chim. Acta*, **379**, 135-139, 2011.
14. Kathalikkattil A.C., Bisht K.K., Aliaga-Alcalde N., and Suresh E., Synthesis, Magnetic Properties, and Structural Investigation of Mixed-Ligand Cu(II) Helical Coordination Polymers with an Amino Acid Backbone and N-Donor Propping: 1-D Helical, 2-D Hexagonal Net (hcb), and 3-D ins Topologies, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 1631-1641, 2011.
 15. Bi S., Wang A., Bi C., Fan Y., Xiao Y., Liu S., and Wang Q., Coordination Polymer of Zinc Based on Chiral Non-Racemic trans-N,N-bis-(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-(1R,2R)-cyclohexanediamine: Synthesis, Crystal Structure, Novel Coordination Models and Anticancer Activity, *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 167-171, 2012.
 16. Ren S.B., Zhang J., Yang X.L., Li Y.Z., Du H.B., and You X.Z., A Single-helix Copper-containing Coordination Polymer of Dihydroglyoxaline Sulfide Formed in situ through Oxidation of 1,3-imidazolidine-2-thione, *J. Mol. Struct.*, **923**, 90-93, 2009.
 17. Shakir M., Parveen S., Chingsubam P., Aoki K., Khan S.N., and Khan A.U., Cation Supported Self-Assembly of Coordination Polymers, [(H₂en)(ntpMCl₂)]_n (M= Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}) Involving the Tripodal Acid, ntp: X-ray Crystal Structure and DNA Binding Studies on Zinc Helicate, *Polyhedron*, **25**, 2929-2934, 2006.
 18. Kim M.K., Bae K.L., and Ok K.M., From Pincers to Steps: Synthesis, Structure, Characterization, and Transformation of a New Helical Calcium-Organic Framework, Ca[NC₅H₃(CO₂)₂](H₂O)_{1.5}, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 930-932, 2011.
 19. Liu Y., Liu L., Wang X., Cheng L., Hou H., and Fan Y., A Novel 3D Homochiral Helical Coordination Polymer Based on a Flexible Tripodal Ligand, *Inorg. Chem. Commun.*, **21**, 114-117, 2012.
 20. Xu C., Guo Q., Wang X., Hou H., and Fan Y., A Case Study of Zn^{II}-bmb Meso-Helical Coordination Polymers upon the Spacer Angles and Lengths of Dicarboxylate Coligands, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 1869-1879, 2011.
 21. Cheng L., Cao Q., Zhang L., and Gou S., Supramolecular Isomerism of Cu(I) and 3,5-di-2-pyridyl-1,2,4-triazolate via in Situ Solvothermal Ligand Reaction: Meso-helix and Luminescence, *J. Coord. Chem.*, **65**, 1821-1828, 2012.
 22. Ashiry K.O., Zhao Y.H., Shao K.Z., Su Z.M., Fu Y.M., and Hao X.R., A Metal-Organic Framework Containing Meso-helical Chains: Synthesis, Characterization and Luminescent Property, *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, 1181-1183, 2008.
 23. Ding Y., Chen Q., Zhong J.C., Munakata M., Konaka H., Ning G.L., and Wang H.Z., Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks: Two Ag(I) Coordination Polymers of TTF Derivatives with Axially Chiral Helical Motifs, *Polyhedron*, **27**, 1393-1400, 2008.
 24. Luo F., Che Y.X., and Zheng J.M., Synthesis and Description of the First Helical Chain of Cu-Pb Bimetallic Atoms and Cu(I)-Cu(II) Mixed-Valence, *Inorg. Chem. Commun.*, **9**, 848-851, 2006.
 25. He T., Yue K.F., Zhao Y.X., Chen S.P., Zhou C.S., and Yan N., Crystal Structures and Thermodynamics/Kinetics of Zn(II) Coordination Polymers with Helical Chains, *J. Solid State Chem.*, **239**, 113-120, 2016.
 26. Chen X.D. and Mak T.C.W., Single-Strand Helical Complexes Constructed from 2-Pyridinyl-3-Pyridinylmethanone: Tuning the Helical Pitch Length by Variation of Metal Cation and/or Counter Anion, *Dalton Trans.*, **0**, 3646-3652, 2005.
 27. Lee J.W., Kim E.A., Kim Y.J., Lee Y.A., Pak Y., and Jung O.S., Relationship between the Ratio of Ligand to Metal and the Coordinating Ability of Anions. Synthesis and Structural Properties of AgX-Bearing Bis(4-pyridyl)dimethylsilane (X⁻ = NO₂⁻, NO₃⁻, CF₃SO₃⁻, and PF₆⁻), *Inorg. Chem.*, **44**, 3151-3155, 2005.
 28. Zheng Y.Z., Liu G.F., Ye B.H., and Chen X.M., Synthesis and Structural Characterization of the Helical Coordination Polymers [Co(phen)(oba)(H₂O)₂] and [Cd₃(phen)₃(oba)₂(Hoba)₂(H₂O)₂](phen= 1,10-phenanthroline; oba= 4,4'-oxybis(benzoate), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, 290-300, 2004.
 29. Han L., Valle H., and Bu X., Homochiral Coordination Polymer with Infinite Double-Stranded Helices, *Inorg. Chem.*, **46**, 1511-1513, 2007.
 30. Han Z.B., Cheng X.N., and Chen X.M., Effect of the Size of Aromatic Chelate Ligands on the Frameworks of Metal Dicarboxylate Polymers: From Helical Chains to 2-D Networks, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 695-700, 2005.
 31. Zhang L.Y., Liu G.F., Zheng S.L., Ye B.H., Zhang X.M., and Chen X.M., Helical Ribbons of Cadmium(II) and Zinc(II) Dicarboxylates with Bipyridyl-Like Chelates Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2965-2971, 2003.
 32. Cui Y., Lee S. J., and Lin W., Interlocked Chiral Nanotubes Assembled from Quintuple Helices, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**,

- 6014-6015, 2003.
33. Xiao D., Yuan R., Sun D., Zhang G., Chen H., He J., and Wang E., A Novel Self-Penetrating Metal–Organic Open Framework Containing Unusual Triple-Stranded Molecular Braid and Septuple Helices, *J. Mol. Struct.*, **936**, 264-269, 2009.
34. Qin L., Qiao W.C., Zuo W.J., Zeng S.Y., and Mei C., Two Zn Coordination Polymers with Meso-Helical Chains Based on Mononuclear or Dinuclear Cluster Units, *J. Solis State Chem.*, **239**, 53-57, 2016.
35. Burchell T.J. and Puddephatt R.J., Homochiral and Heterochiral Coordination Polymers and Networks of Silver(I), *Inorg. Chem.*, **45**, 650-659, 2006.
36. Wang Y.T., Tong M.L., Fan H.H., Wang H.Z, and Chen X.M., Homochiral Crystallization of Helical Coordination Chains Bridged by Achiral Ligands: Can It Be Controlled by the Ligand Structure, *Dalton Trans.*, 424-426, 2005.
37. Chen C.L., Zhang Q., Yao J.H., Zhang J.Y., Kang B.S., and Su C.Y., Assembly of 1D Meso Coordination Polymer from a Chiral Mononuclear Complex by N Deprotonation of the Tris(2-benzimidazolyl) Ligand, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 2934-2940, 2008.
38. Ezuhara T., Endo K., and Aoyama Y., Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals. Homochiral Crystallization, Homochiral Helix Winding in the Solid State, and Chirality Control by Seeding, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3279-3283, 1999.
39. Feng W., Xu Y., Zhou G., Zhang C., and Zheng X., Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Strong Blue Fluorescence of a Novel 3D Coordination Polymer Containing Copper and Zinc Centers Linked by Isonicotinic Acid Ligands, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 49-52, 2007.
40. Xie S.M., Zhang Z.J., Wang Z.Y., and Yuan L.M., Chiral Metal-Organic Frameworks for High-resolution Gas Chromatographic Separations, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11892-11895, 2011.
41. Sahoo S.C., Kundu T., and Banerjee R., Helical Water Chain Mediated Proton Conductivity in Homochiral Metal-Organic Frameworks with Unprecedented Zeolitic unh-Topology, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17950-17958, 2011.
42. Lin Q., Wu T., Zheng S.T., Bu X. and Feng P., A Chiral Tetragonal Magnesium-Carboxylate Framework with Nanotubular Channels, *Chem. Commun.*, **47**, 11852-11854, 2011.
43. Cheng Y., Kondo A., Noguchi H., Kajiro H., Urita K., Ohba T., Kaneko K., and Kanoh H., Reversible Structural Change of Cu-MOF on Exposure to Water and Its CO₂ Adsorptivity, *Langmuir*, **25**, 4510-4513, 2009.